

Glass with high proportion of zirconium-oxide and its uses

Publication number: DE19945517

Publication date: 2000-08-31

Inventor: NAUMANN KARIN (DE); GREULICH-HICKMANN NORBERT (DE); KOLBERG UWE (DE); KIEFER WERNER (DE)

Applicant: SCHOTT GLAS (DE)

Classification:

- **international:** C03C3/087; C03C13/00; C03C13/02; C03C3/076;
C03C13/00; (IPC1-7): C03C3/087; C03C3/093;
C03C13/02

- **european:** C03C3/087; C03C13/00B2

Application number: DE19991045517 19990923

Priority number(s): DE19991045517 19990923; DE19991006241 19990215

Also published as:

- WO0048954 (A1)
- EP1156989 (A1)
- US6630420 (B1)
- EP1156989 (A0)
- CA2360850 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19945517

The invention relates to a glass containing a high proportion of zirconium oxide, with the following composition (based on the weight percent of oxide): SiO₂ 54-72; Al₂O₃ 0.5-7; ZrO₂ 8-20; B₂O₃ 0-<5; Na₂O 3-<8; K₂O 0-5; with Na₂O + K₂O 2-<8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; with CaO+MgO+SrO+BaO>5-24; La₂O₃ 0-5; TiO₂ 0-4. The glass displays a high degree of chemical stability.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 199 45 517 A 1**

(5) Int. Cl.⁷:
C 03 C 3/087
C 03 C 3/093
C 03 C 13/02

(21) Aktenzeichen: 199 45 517.1
(22) Anmeldetag: 23. 9. 1999
(43) Offenlegungstag: 31. 8. 2000

(66) Innere Priorität:
199 06 241.2 15. 02. 1999

(71) Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

(72) Erfinder:
Naumann, Karin, Dr., 55270 Ober-Olm, DE;
Greulich-Hickmann, Norbert, Dr., 55127 Mainz, DE;
Kolberg, Uwe, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE; Kiefer,
Werner, Dr., 55126 Mainz, DE

(56) Entgegenhaltungen:
DE 17 96 339 C3
DE 40 32 460 A1
DE 31 07 600 A1
DE 30 09 953 A1
DE 29 27 445 A1
DE 26 56 002 A1
DE 26 14 395 A1
DE-OS 24 06 888
DE-OS 23 23 932
DD 2 93 105 A5
GB 22 32 988 A
GB 12 90 528
EP 04 46 064 B1
EP 08 53 070 A1
EP 05 00 325 A1
JP 62-13 293 B2
JP 55-1 62 444 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Hochzirconiumoxidhaltiges Glas und seine Verwendungen

(57) Die Erfindung betrifft ein hochzirconiumoxidhaltiges Glas mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO₂ 54-72; Al₂O₃ 0,5-7; ZrO₂ 8-20; B₂O₃ 0-< 5; Na₂O 3-< 8; K₂O 0-5; mit Na₂O + K₂O 2-< 8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; mit CaO + MgO + SrO + BaO > 5-24; La₂O₃ 0-5; TiO₂ 0-4. Das Glas weist eine hohe chemische Beständigkeit auf.

DE 199 45 517 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein hochzirconiumoxidhaltiges Glas sowie seine Verwendungen.

Hochzirconiumoxidhaltige Gläser sind vor allem im Zusammenhang mit alkaliresistenten Glasfasern zur Betonverstärkung beschrieben.

Im Vergleich zu E-Glas, einem weitgehend alkalifreien Aluminoborosilikatglas, weisen Fasern aus bekannten ZrO_2 -haltigen Gläsern zwar eine höhere Alkalibeständigkeit auf, jedoch ist insbesondere ihre Beständigkeit im Zement über lange Zeiträume hinweg noch unzureichend. Die Alkalibeständigkeit von betonverstärkenden Fasern ist von Bedeutung und steht daher bei der Glasentwicklung meist im Vordergrund, weil das Abbinden des Zementes unter stark alkalischen Bedingungen (pH-Werte bis ca. 12,5) erfolgt.

Offensichtlich ist jedoch für den Langzeiteinsatz als Verstärkungsmittel in Beton neben der Alkalibeständigkeit auch die sonstige chemische Beständigkeit, insbesondere die hydrolytische Beständigkeit, von Bedeutung, da sie die Langzeitbeständigkeit verbessert.

Gläser, die sowohl gegenüber Wasser, Säuren und Laugen eine hohe Resistenz zeigen, sind für die verschiedensten Anwendungen interessant, z. B. für Pharmaverpackungen oder für Sichtkontrollfenster in Prozeßbehältern, insbesondere, wenn sie zusätzlich eine hohe Temperaturbelastbarkeit aufweisen.

Ein Merkmal für eine hohe Temperaturbelastbarkeit ist eine hohe Transformationstemperatur T_g . Bei Gläsern mit hohem T_g ist erfahrungsgemäß die sogenannte "Compaction" (Schrumpf oder "Shrinkage") gering. Es handelt sich hierbei um den Schrumpf von Glasteilen bei Temperaturbehandlungen unterhalb von T_g , eine Eigenschaft, die selbst nur mit großem experimentellen Aufwand hinreichend genau bestimmt werden kann und beispielsweise für Anwendungen, bei denen sehr strenge Maßstäbe an die Formtreue der Glasteile gelegt werden, von Bedeutung ist, so z. B. für Anwendungen in der Displaytechnik.

Ein hoher T_g und damit eine hohe Temperaturbelastbarkeit des Glases ist ebenso in der Dünnschichtphotovoltaiktechnologie, insbesondere in Solarzellen auf der Basis von Chalkopyriten wie Kupferindiumdiselenid (CIS), aber auch alternativen Verbundhalbleitern wie CdTe von Bedeutung. In der Dünnschichtphotovoltaiktechnologie sind somit höhere Beschichtungstemperaturen möglich, die eine optimierte Aufbringung von Dünnschichten mit einer verbesserten Materialqualität gewährleisten, die sich, z. B. in einer Solarzelle, wirkungsgrad erhöhend auswirkt.

Für optische Anwendungen sind zur Korrektur von Abbildungsfehlern Gläser mit hoher negativer anomaler Teildispersion im blauen Spektralbereich ($\Delta P_{g,F}$) höchst interessant. Nachteilig an den bisher bekannten Gläsern dieser Serie ist, daß sie entweder hohe Mengen an PbO aufweisen, was aus Umweltgesichtspunkten unerwünscht ist, und/oder eine schlechte chemische Beständigkeit besitzen oder daß für bleifreie Substitutionsprodukte große Mengen der sehr teuren Rohstoffe Nb_2O_5 und insbesondere Ta_2O_5 verwendet werden müssen, was die wirtschaftliche Fertigung stark erschwert. Solche bleifreien Gläser sind aus DE-OS 27 29 706 bekannt.

In der Patentliteratur sind auch bereits die verschiedensten Schriften bekannt, die alkalibeständige Gläser mit hohen ZrO_2 -Gehalten beschreiben, welche jedoch noch Nachteile aufweisen.

DE-OS 29 27 445 beschreibt eine alkalibeständige Glasmasse, die wenigstens aus 8 Gew.-% R_2O , nämlich 8–17 Gew.-% Na_2O und 0–5 Gew.-% K_2O enthält. Auch CZ 236 744 beschreibt Glasfasern aus Mineralrohstoffen, die wenigstens 8 Gew.-% Na_2O und/oder K_2O enthalten.

Die britische Patentschrift GB 1 290 528 beschreibt Glaszusammensetzungen zur Herstellung von Glasfasern, die 13 bis 23 mol-% R_2O enthalten.

Gläser mit einem so hohen Alkal Gehalt, wie sie auch in der Glasfasermaterialien für Komponenten von Abgasystemen für Verbrennungsmotoren beschreibenden europäischen Patentschrift EP 0 446 064 B1 (13–18 Gew.-% Na_2O + K_2O) vorkommen und wie auch die kommerziell erhältliche Cemfil-Faser mit einer Zusammensetzung V1 (s. u.), zeigen eine schlechte hydrolytische Beständigkeit.

Dasselbe gilt für die Glasfasern gemäß DE 17 96 339 C3 auf der Grundlage eines Glases mit 11 Gew.-% Na_2O und 1 Gew.-% Li_2O sowie für die zu Fasern verarbeiteten Gläser der DE 40 32 460 A1 mit 10–15 Gew.-% Na_2O und 0,1–2 Gew.-% K_2O .

Die Patentschrift DD 293 105 A5 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochalkaliresistenten Glasfasern und daraus hergestellte Produkte, wobei die zu verspinnende Glasschmelze neben SiO_2 , R_2O_3 , ZrO_2 , RO und R_2O (K_2O , Na_2O und/oder Li_2O) auch Fluorid enthält. Auf dieses Flußmittel kann nur verzichtet werden, wenn Li_2O vorhanden ist. Auch diese Gläser sind mit 8–14 Gew.-% R_2O relativ hoch alkalihaltig.

Die ebenfalls hochalkalihaltigen (10–25 Gew.-% R_2O) Glaszusammensetzungen aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 24 06 888 enthalten bis zu 20 Gew.-% an Oxiden der Seltenen Erden, beispielsweise Ceroxid oder auch natürlich vorkommende Mischungen dieser Oxide.

Seltenceroxide, und zwar zusammen mit TiO_2 0,5–16 Gew.-%, wobei der TiO_2 -Anteil höchstens 10 Gew.-% des Glases beträgt, sind auch in den Gläsern aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 07 600 A1 enthalten. Sie enthalten weiterhin 0,1–1 Gew.-% Cr_2O_3 . Wesentlich ist hierbei, daß das Chrom vorwiegend im dreiwertigem Zustand vorliegt.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 26 14 395 beschreibt Al_2O_3 -freie Gläser, die für ihre Alkalibeständigkeit 0,5–10 Gew.-% Cr_2O_3 + SnO_2 enthalten müssen, Komponenten, die folgende Nachteile aufweisen: Cr_2O_3 löst sich nur schwer im Glasfluß auf, und auch bei Verwendung von Chromsalzen können Schwierigkeiten durch "Chromknoten" auftreten. SnO_2 ist ein guter Keimbildner und fördert daher die Kristallisation. Weiter benötigen die Gläser als Schmelzhilfsmittel 0,05–1 Gew.-% SO_3 , was zu störender Schaum- und Gallebildung führen kann.

DE-OS 30 09 953 beschreibt Glasfasern, die neben ZrO_2 ThO_2 enthalten müssen. Diese Komponente ist zur Erzielung der Alkalibeständigkeit erforderlich. Aufgrund ihrer Radioaktivität ist es jedoch erstrebenswert, auf diese Komponente verzichten zu können.

Aus EP 0 500 325 A1 sind Glasfasern mit 5–18 mol-% TiO_2 bekannt. Ihre resultierende chemische Beständigkeit wird erkauft mit einer sehr hohen Kristallisationsanfälligkeit, was insbesondere hinsichtlich der Spinnbarkeit von Nachteil ist.

JP 62-13293 B2 beschreibt Glaszusammensetzungen für Kernglas und Überzug von Glasfasern, die wenigstens

DE 199 45 517 A 1

5 Gew.-% B_2O_3 enthalten. ZrO_2 ist lediglich fakultative Komponente. Diese Gläser sollen zwar eine hohe Wasserbeständigkeit haben, was jedoch aufgrund der hohen B_2O_3 -Gehalte bei relativ hohen Alkaligehalten nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich gewahrt sein wird, da sich leicht wasserlösliche Alkaliboratphasen bilden können.

DE-OS 23 23 932 beschreibt Glasfasern, die sowohl P_2O_5 als auch B_2O_3 neben sehr hohen Gehalten an ZrO_2 (8–16 mol-%) enthalten. Der Alkaligehalt kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren (1,5–25 mol-%). Ein solch hoher ZrO_2 -Gehalt hebt zwar die Alkaliresistenz stark an, P_2O_5 verringert sie jedoch wieder. Außerdem kann die hydrolytische Beständigkeit nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich hinweg ausreichend sein.

GB 2 232 988 A beschreibt ZrO_2 -haltige Glasfasern, die zur Verbesserung ihrer Alkalibeständigkeit mit einem thermoplastischen Harz überzogen sind. Aufgrund dieses zusätzlichen Verfahrensschrittes sind solche Fasern nur teuer und aufwendig herstellbar. Als Fasermaterial können Gläser aus dem System $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}$ mit recht großer Variationsbreite der Komponenten und mit weiteren lediglich fakultativen Komponenten verwendet werden, da aufgrund des Überzugs die entsprechenden Eigenschaften des Glases an Bedeutung verlieren.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas bereitzustellen, das nicht nur eine hohe Laugenbeständigkeit, sondern auch eine hohe hydrolytische Beständigkeit und eine relativ gute Säurebeständigkeit aufweist, das thermisch belastbar und noch gut verarbeitbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das im Hauptanspruch beschriebene hochzirconiumoxidhaltige Glas gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas enthält 54 bis 72 Gew.-% SiO_2 . Bei höheren Gehalten würde die Schmelzbarkeit verschlechtert, bei niedrigeren Gehalten würde die Glasbildung erschwert. Wenigstens 55 Gew.-% sind besonders bevorzugt, wenigstens 59 Gew.-% sind ganz besonders bevorzugt.

Al_2O_3 , in Anteilen von 0,5 bis 7 Gew.-%, bevorzugt bis 6 Gew.-%, vorhanden, dient ähnlich wie SiO_2 als Glasbildner und verbessert damit die Glasbildung und trägt wesentlich zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit bei. Zu hohe Gehalte würden jedoch, insbesondere bei ZrO_2 -reichen und R_2O -armen Zusammensetzungen, zu einer erhöhten Kristallisationsneigung führen.

Wesentlich für die hohe Alkalibeständigkeit ist der ZrO_2 -Gehalt des Glases. Er beträgt daher wenigstens 8 Gew.-%. Der maximale Gehalt beträgt 20 Gcw.-%, da ansonsten die Entglasungstendenz zu sehr ansteigt. Auftretende Kristalle würden zu Glasfehlern führen. Bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 8 und 18 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von wenigstens 10 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von höchstens 15 Gew.-%.

Es ist bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ größer als 2 ist.

Das oder die Alkalioxide, vor allem Na_2O , (2–8 Gew.-% Na_2O , bevorzugt 3–8 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 4 Gew.-%, und 0–5 Gew.-% K_2O , bevorzugt 1–2 Gew.-%, mit 2–8 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, bevorzugt 3–8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3–6 Gcw.-%) dienen der Verbesserung der Schmelzbarkeit, d. h. der Erniedrigung der Viskosität, und ermöglichen die hohen ZrO_2 -Gehalte, da sie die Löslichkeit des ZrO_2 im Glas erhöhen. Bei zu hohen Alkaligehalten würde jedoch vor allem die hydrolytische Beständigkeit, aber auch, wenn auch in geringerem Maße die Laugenbeständigkeit verschlechtert. Es ist bevorzugt, daß sowohl Na_2O als auch K_2O vorhanden sind.

Mit steigendem Anteil an Al_2O_3 sinkt indirekt die ZrO_2 -Löslichkeit; dem kann im durch die genannten Grenzen gegebenen Rahmen durch das Vorhandensein der Alkalioxide begegnet werden kann. Daher ist es bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1,64$ beträgt, was einem molaren Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1$ entspricht. Es ist besonders bevorzugt, daß nicht nur das Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$, sondern auch das molare Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O} < 1$ beträgt.

B_2O_3 ist fakultative Komponente und verbessert durch Verringerung der Viskosität die Schmelzbarkeit. Ihr Gehalt soll jedoch auf weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt auf 4 Gew.-%, beschränkt bleiben, da B_2O_3 die Alkalibeständigkeit und insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtert.

Von den Erdalkalioxiden, die mit mehr als 5 Gew.-% und höchstens 24 Gew.-% im Glas vorhanden sind, liegt CaO mit 3–11 Gew.-%, bevorzugt 3–10 Gew.-% vor, während MgO mit 0–10 Gew.-%, SrO mit 0–8 Gew.-% und BaO mit 0–10 Gew.-% fakultative Komponenten sind.

Die Erdalkalioxide verringern die Schmelzviskosität, drängen die Kristallisation zurück und tragen auch zur Verbesserung der Alkaliresistenz bei. Insbesondere BaO verringert die Kristallisationsneigung. Daher ist es bevorzugt, daß BaO mit wenigstens 0,1 Gew.-% vorhanden ist. Bei zu geringem Erdalkalioxidegehalt würde sich in diesen alkaliarmen Gläsern die Schmelz- und Verarbeitbarkeit zu sehr verschletern, sie wären nicht mehr zu Fasern verarbeitbar, und die ZrO_2 -Löslichkeit wäre zu gering. Bei einem höheren als dem genannten Maximalgehalt würden die Gläser entmischen und es käme ebenfalls zur Kristallisation. Bevorzugt ist ein Gesamtgehalt an Erdalkaloiden von weniger als 23 Gew.-%.

Das Glas kann weiter 0–5 Gew.-% La_2O_3 , besonders bevorzugt 0–4 Gew.-%, sowie 0–4 Gew.-% TiO_2 enthalten. Ein Zusatz von La_2O_3 verbessert die Schmelzbarkeit des Glases, es erweitert den Glasbildungsbereich und erhöht den Brechwert. La_2O_3 und TiO_2 betragen hauptsächlich zur Verbesserung der hydrolytischen und der Laugenbeständigkeit bei, wobei La_2O_3 effektiver ist als TiO_2 . Zu hohe Gehalte von La_2O_3 und TiO_2 verringern die Säurebeständigkeit und führen zu Kristallisation.

Daher ist es bevorzugt, daß die Summe aus La_2O_3 , TiO_2 und $\text{ZrO}_2 > 8,4$ ist. Besonders bevorzugt ist, daß die genannte Summe >10 ist.

Das Glas kann weiter jeweils bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, Fe_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 enthalten, wobei auch die Summe dieser drei Komponenten nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, betragen soll. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um übliche Verunreinigungen in natürlich vorkommenden Rohstoffen der Glasbestandteile. Insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser zur Herstellung von Fasern für die Betonstärkung und als Substrat in der Photovoltaiktechnik sind preisgünstige Rohstoffe von Bedeutung. Bei der Verwendung der Gläser für optische Zwecke sind die Anforderungen an die Reinheit der Gläser und damit auch an die Reinheit der Rohstoffe i. a. deutlich höher. Hier liegt die genannte Summe und insbesondere der Fe_2O_3 Gehalt bevorzugt jeweils unter 0,005 Gew.-%.

Das Glas kann zur Läuterung übliche Läuterungsmittel in üblichen Mengen, also beispielsweise Arsenoxid, Antimonoxid, Chloride oder auch Fluoride, z. B. jew. als Ca- oder Ba-Halogenid, oder, wie bevorzugt, SnO_2 enthalten.

DE 199 45 517 A 1

Innerhalb des Zusammensetzungsbereiches des Hauptanspruchs gibt es zwei bevorzugte Zusammensetzungsbereiche (in Gew.-% auf Oxidbasis).

Dies ist zum einen:

SiO₂ 54–72, Al₂O₃ 0,5–6, ZrO₂ 8–18, B₂O₃ 0–4, Na₂O 3–<8, K₂O 0–5, mit Na₂O + K₂O 3–<8, CaO 3–10, MgO 0–10, SrO 0–8, BaO 0,1–10, mit CaO + MgO + SrO + BaO >5–<23, La₂O₃ 0–5, TiO₂ 0–4.

Die Gläser dieses Zusammensetzungsbereiches sind hoch temperaturbeständig. Sie weisen Transformationstemperaturen von wenigstens 670°C auf.

Ein weiterer bevorzugter Zusammensetzungsbereich ist folgender:

SiO₂ 59–72, Al₂O₃ 0,5–6, ZrO₂ 8–15, B₂O₃ 0–4, Na₂O 2–4, K₂O 1–2, mit Na₂O + K₂O 3–<6, CaO 3–10, MgO 0–10, SrO 0–8, BaO 0,1–10, mit CaO + MgO + SrO + BaO >5–<23, La₂O₃ 0–5, TiO₂ 0–4.

In diesem Zusammensetzungsbereich finden sich Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen 4,5 und $6,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Beispiele

15

Aus üblichen Rohstoffen wurden sechzehn Beispiele erfundungsgemäßer Gläser in Pt/Rh-Tiegeln geschmolzen und zu Blöcken gegossen. Außerdem wurden Fasern im Wiederziehverfahren gezogen.

20

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) der Ausführungsbeispiele (A1–A16) und eines alkalireichen Vergleichsbeispiels V1 angegeben. Der bei A1–A15 zum jeweiligen Gesamtgehalt von 100,0% noch fehlende Anteil ist das in der Tabelle 1 nicht angegebene Läutermittel SnO₂. A16 wurde mit zugesetztem NaCl geläutert, das im fertigen Glas mit ≤ 0,1 Gew.-% zu finden ist. In Tabelle 2 sind die wesentlichen Eigenschaften der Gläser angegeben. Dies sind der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$], die Transformationstemperatur T_g [°C], die Verarbeitungstemperatur V_A [°C], die Dichte ρ [g/cm³], der Elastizitätsmodul E [GPa], die Temperatur, bei der das Glas einen spezifischen elektrischen Volumenwiderstand von 10⁸ cm hat, T_{K100} [°C], sowie die hydrolytische Beständigkeit H nach DIN/ISO 719 [$\mu\text{g Na}_2\text{O/g}$], die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116 [mg/dm²] und die Laugenbeständigkeit L nach ISO 675 (= DIN 52322) [mg/dm²]. Für einige Beispiele sind außerdem die optischen Daten Brechwert n_d, Abbezahl ν_d und die Anomalie der Teildispersion im blauen Bereich des Spektrums Δ P_{g,F} angegeben.

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 199 45 517 A 1

Tabelle 1

Ausführungsbeispiele (A) und Vergleichsbeispiel (V1)

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis)

5

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
<chem>SiO2</chem>	69,5	70,0	54,8	56,8	54,9	64,8	60,0	57,5
<chem>Al2O3</chem>	1,0	1,0	1,0	6,0	1,0	2,0	1,0	1,0
<chem>ZrO2</chem>	17,0	17,0	17,9	18,0	17,9	17,0	17,9	17,3
<chem>B2O3</chem>	--	--	--	--	--	--	--	3,8
<chem>BaO</chem>	--	3,0	10,0	8,2	0,3	8,0	4,0	3,8
<chem>CaO</chem>	5,0	5,0	4,3	3,0	4,0	3,0	8,1	7,7
<chem>MgO</chem>	--	--	--	--	10,0	--	1,0	1,0
<chem>SrO</chem>	--	--	--	--	--	--	--	--
<chem>Na2O</chem>	7,2	3,7	7,8	2,8	7,7	2,0	7,8	7,7
<chem>K2O</chem>	--	--	--	5,0	--	3,0	--	--
<chem>La2O3</chem>	--	--	--	--	--	--	--	--
<chem>TiO2</chem>	--	--	4,0	--	4,0	--	--	--

10

15

20

25

30

	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	V1
<chem>SiO2</chem>	64,7	55,6	69,9	54,8	69,9	67,6	65,5	67,0	62,0
<chem>Al2O3</chem>	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	5,0	2,0	0,8
<chem>ZrO2</chem>	17,0	15,1	10,0	10,0	11,9	17,0	17,0	8,5	16,7
<chem>B2O3</chem>	--	--	--	--	--	--	--	3,5	--
<chem>BaO</chem>	--	9,3	1,2	4,0	--	--	--	5,0	--
<chem>CaO</chem>	3,0	7,7	8,0	8,0	4,0	5,0	5,0	8,4	5,6
<chem>MgO</chem>	--	--	--	10,0	10,0	2,5	--	1,6	--
<chem>SrO</chem>	8,0	--	5,1	--	--	--	--	--	--
<chem>Na2O</chem>	2,0	6,8	3,5	3,0	3,0	7,2	7,2	2,0	14,8
<chem>K2O</chem>	3,0	1,0	0,5	--	--	--	--	2,0	--
<chem>La2O3</chem>	--	3,2	0,6	5,0	--	--	--	--	--
<chem>TiO2</chem>	--	0,1	--	4,0	--	--	--	--	0,1

35

40

45

50

55

60

65

DE 199 45 517 A 1

Tabelle 2

Eigenschaften der Gläser A (Ausführungsbeispiele) und V1

5

(Vergleichsbeispiel)

(Zusammensetzungen siehe Tabelle 1)

	A1	A2	A3	A4
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,10	4,13	6,30	5,90
Tg [°C]	747	802	730	810
V _A [°C]	1326	1405	1203	1341
ρ [g/cm ³]	2,664	2,687	2,937	2,849
E [GPa]	84	86	88	84
T _{K100} [°C]	n.b.	n.b.	205	279
H [µgNa ₂ O/g]	14	7	17	8
S [mg/dm ²]	0,4	0,5	1,3	1,4
L [mg/dm ²]	10	13	9	12
n _d	1,55395	1,55792	1,6012	1,57249
v _d	54,27	54,25	n.b.	53,48
$\Delta P_{g, F}$	-0,0117	-0,0075	n.b.	-0,0059

n.b. = nicht bestimmt

35

	A5	A6	A7	A8
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	6,51	4,60	6,43	6,29
Tg [°C]	695	821	725	672
V _A [°C]	1026	1390	1194	1151
ρ [g/cm ³]	2,873	2,787	2,863	2,836
E [GPa]	95	85	90	89
T _{K100} [°C]	238	300	213	371
H [µg Na ₂ O/g]	10	8	19	16
S [mg/dm ²]	1,3	0,4	0,9	1,8
L [mg/dm ²]	19	11	8	9
n _d	n.b.	1,56136	1,5860	1,58415
v _d	n.b.	55,28	n.b.	53,19
$\Delta P_{g, F}$	n.b.	n.b.	n.b.	-0,0070

60

65

DE 199 45 517 A 1

Fortsetzung von Tabelle 2

	A9	A10	A11	A12	A13
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	4,82	7,11	5,17	6,18	4,49
Tg [°C]	822	700	731	715	741
V _A [°C]	1371	1163	1285	1092	1325
ρ [g/cm ³]	2,788	2,984	2,702	2,968	2,633
E [GPa]	85	88	82	96	88
T _{K100} [°C]	303	235	260	436	336
H [$\mu\text{g Na}_2\text{O/g}$]	6	9	12	26	17
S [mg/dm ²]	0,9	1,2	<0,3	2,7	1,3
L [mg/dm ²]	8	7	18	13	18
n _d	1,5644	n.b.	1,54758	1,617	1,54953
v _d	n.b.	n.b.	57,00	49,07	65,51
$\Delta P_{g, F}$	n.b.	n.b.	-0,0050	-0,003	n.b.

	A14	A15	A16	V1
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,30	5,36	5,27	7,50
Tg [°C]	738	784	650	546
V _A [°C]	n.b.	n.b.	1239	1183
ρ [g/cm ³]	n.b.	n.b.	2,633	2,700
E [GPa]	n.b.	83	n.b.	83
T _{K100} [°C]	n.b.	n.b.	294	n.b.
H [$\mu\text{g Na}_2\text{O/g}$]	16	16	16	77
S [mg/dm ²]	0,6	0,9	1,1	0,9
L [mg/dm ²]	9	13	24	10
n _d	1,56065	n.b.	n.b.	n.b.
v _d	54,25	n.b.	n.b.	n.b.
$\Delta P_{g, F}$	-0,0071	n.b.	n.b.	n.b.

n.b.= nicht bestimmt

Für das Glas A2 wurde außerdem die Knoop-Härte nach DIN 52333 bestimmt. Sie beträgt 630 HK.

Die erfindungsgemäßen Gläser weisen sehr gute chemische Beständigkeiten auf:

Bei der Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit H nach DIN/ISO 719, bei der das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als $\mu\text{g Na}_2\text{O/g Glasgrieß}$ angegeben ist, bedeutet ein Wert 31 die Zugehörigkeit eines Glases zur Hydrolytischen Klasse 1 ("chemisch hochresistentes Glas"). Dies ist für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt.

Bei der Bestimmung der Säurebeständigkeit S nach DIN 12116 bedeutet ein Gewichtsverlust bis 0,7 mg/dm² die Zugehörigkeit zur Säureklasse 1 ("säurebeständig"), über 0,7 bis 1,5 mg/dm² zur Säureklasse 2 ("schwach säurelöslich") und über 1,5 bis 15 mg/dm² zur Säureklasse 3 ("mäßig säurelöslich"). Die erfindungsgemäßen Gläser gehören der Säureklasse 3 und besser an.

Bei der Bestimmung der Laugenbeständigkeit nach ISO 675 (= DIN 52322) bedeutet ein Gewichtsverlust bis 75 mg/dm² die Zugehörigkeit zur Laugenklasse 1 ("schwach laugenlöslich"), was für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt ist.

DE 199 45 517 A 1

Die Gläser sind sehr gut geeignet als Behälterglas, speziell für chemisch aggressive Substanzen, insbesondere Flüssigkeiten.

Das Vergleichsbeispiel V1 erfüllt weder die Anforderungen an eine hohe hydrolytische Beständigkeit noch an eine hohe Transformationstemperatur. Dagegen besitzen die erfundungsgemäßen Gläser hohe Transformationstemperaturen T_g von wenigstens 650°C, meist sogar wenigstens 670°C. Damit sind sie für Verwendungen geeignet, bei denen thermisch hoch belastbare Gläser benötigt werden, beispielsweise auch als Komponenten für hochtemperaturbelastete Teile in Abgassystemen mit Katalysatoren. Aufgrund ihrer mit einer hohen Transformationstemperatur einhergehenden geringen Compaction sind die Gläser auch gut für die Verwendung als Substratgläser in der Displaytechnik geeignet.

Die erfundungsgemäßen Gläser besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $4,1 \cdot 10^{-6}/K$ und $7,4 \cdot 10^{-6}/K$ und sind damit mit Wolfram und Molybdän verschmelzbar und gut als Einschmelzglas für diese Metalle bzw. Legierungen geeignet.

Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $4,5 \cdot 10^{-6}/K$ und $5,2 \cdot 10^{-6}/K$ sind angepaßt an das Ausdehnungsverhalten der in der CIS-Technologie als Elektrode aufgebrachten Mo-Schicht, während Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen 5,0 und $6,0 \cdot 10^{-6}/K$ an das Ausdehnungsverhalten von CdTe angepaßt sind. Damit sind diese thermisch hoch belastbaren Gläser hervorragend geeignet als Substrate in der Photovoltaik, speziell in diesen Dünnenschichttechnologien.

Die erfundungsgemäßen Gläser sind durch Ionenaustausch chemisch vorspannbar, wodurch sie auch für Anwendungen, bei denen eine erhöhte Bruchfestigkeit wichtig ist, z. B. als Substrate für EDV-Speichermedien, gut geeignet sind.

Die erfundungsgemäßen Gläser lassen sich gut zu Glasfasern verarbeiten. Aufgrund der sehr guten chemischen Beständigkeit der Gläser, die eine erhöhte Langzeitbeständigkeit bewirkt, sind diese Glasfasern hervorragend geeignet zur Verstärkung von Betonbauteilen. Sowohl der Einsatz als Kurzfaser wie auch als Endlosfaser (Herstellung von Beton-Glasfaser-Kompositen) ist möglich.

Die Gläser weisen Verarbeitungseigenschaften auf, um z. B. Blöcke, Platten, Stangen, Röhren und Fasern herzustellen; und sie sind je nach Verwendungszweck auch in diesen Formen einsetzbar.

Die optischen Daten der Gläser, nämlich ein Brechwert n_d zwischen 1,53 und 1,63, eine Abbezahl v_d zwischen 47 und 66 und insbesondere eine negative Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden (= negative anomale Teildispersion) im blauen Spektralbereich $\Delta P_{g,F}$ bis -0,0130, machen sie auch für optische Anwendungen, z. B. für Gläser zur Korrektur chromatischer Ausbildungsfehler, interessant.

Die Gläser stellen sogenannte Kurzflintsondergläser dar. Es ist überraschend, daß die Gläser neben den beschriebenen guten Eigenschaften hinsichtlich thermischer, mechanischer und chemischer Kenngrößen auch sehr interessante optische Eigenschaften, insbesondere eine negative anomale Teildispersion in blauem Spektralbereich ($\Delta P_{g,F}$) aufweisen. Hier ist bisher nur bekannt gewesen, daß diese Eigenschaft in Kombination mit relativ niedrigen Abbezahlen (Gläser von Flinttyp $v_d < ca. 55$) durch PbO, Nb₂O₅ und Ta₂O₅ verursacht wird. Bei Gläsern mit hoher Abbezahl (Krontyp $v_d > ca. 55$) kann diese Eigenschaft auch durch die Erdalkalioxide MgO-BaO und Seltenerdelemente La₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ usw. verursacht werden, oft in Kombination mit dem Glasbildner B₂O₃.

Hier liegen nun erstmalig Gläser mit negativem $\Delta P_{g,F}$ mit niedrigen bis mittleren Abbezahlen vor, die relativ niedrige Konzentrationen an Erdalkalioxiden, B₂O₃ und ggf. La₂O₃ als Seltenerdoxid aufweisen und frei von den teuren Komponenten Nb₂O₅ und Ta₂O₅ sind.

40

Patentansprüche

1. Hochzirconiumoxidhaltiges Glas, gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

45	SiO ₂	54–72
	Al ₂ O ₃	0,5–7
	ZrO ₂	8–20
	B ₂ O ₃	0–5
	Na ₂ O	2–8
50	K ₂ O	0–5
	mit Na ₂ O + K ₂ O	2–8
	CaO	3–11
	MgO	0–10
	SrO	0–8
55	BaO	0–10
	mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5–24
	La ₂ O ₃	0–5
	TiO ₂	0–4

60 + ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

65	SiO ₂	54–72
	Al ₂ O ₃	0,5–6
	ZrO ₂	8–18

DE 199 45 517 A 1

B ₂ O ₃	0-4	
Na ₂ O	3-<8	
K ₂ O	0-5	
mit Na ₂ O + K ₂ O	3-<8	
CaO	3-10	5
MgO	0-10	
SrO	0-8	
BaO	0,1-10	
mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5-<23	
La ₂ O ₃	0-5	
TiO ₂	0-4	
+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen		
3. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von		15
SiO ₂	59-72	
Al ₂ O ₃	0,5-6	
ZrO ₂	8-15	
B ₂ O ₃	0-4	20
Na ₂ O	2-4	
K ₂ O	1-2	
mit Na ₂ O + K ₂ O	3-<6	
CaO	3-10	
MgO	0-10	25
SrO	0-8	
BaO	0,1-10	
mit CaO + MgO + SrO + BaO	>5-<23	
La ₂ O ₃	0-5	
TiO ₂	0-4	30
+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen		
4. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ >2 ist.		35
5. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe aus ZrO ₂ , La ₂ O ₃ und TiO ₂ >8,4, insbesondere >10 ist.		
6. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, mit einer hydrolytischen Beständigkeit H der hydrolytischen Klasse 1, einer Säurebeständigkeit S der Säureklasse 3 oder besser, einer Laugenbeständigkeit L der Laugenklasse 1, einer Transformationstemperatur T _g von wenigstens 650°C, einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $4,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ und $7,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, einem Brechwert n _d zwischen 1,53 und 1,63, einer Abbezahl v _d zwis- chen 48 und 58 und einer negativen Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden im blauen Spektralbe- reich $\Delta_{\text{P}_{\text{G},\text{F}}}$ bis -0,0130.		40
7. Glasfaser, bestehend aus einem Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6.		
8. Verwendung einer Glasfaser nach Anspruch 7 zur Betonverstärkung.		45
9. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Substratglas in der Displaytechnik.		
10. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 für Wolfram- oder Molybdän-Ein- schmelzungen.		
11. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Glas für optische Anwendungen.		
12. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 als Behälterglas für chemisch aggres- sive Flüssigkeiten.		50
13. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem thermischen Ausdehnungs- koeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen 4,5 und $6,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ als Substratglas in der Photovoltaik.		
		55
		60
		65

- Leerseite -